Die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide.

Zur Kenntnis der Phenylcarbazinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrichs-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Alfred Stern

aus Breslau.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1896.

Breslau.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei.

1896.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit zugeeignet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde von mir in der Zeit vom Sommer-Semester 1895 bis Sommer-Sem. 96 im chemischen Universitäts-Laboratorium in Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Professor Dr. Otto Fischer

und

Herrn Privat-Dozenten Dr. Max Busch,

welcher mir in liebenswürdigster Weise die Anregung zu meiner Arbeit gegeben hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0137

Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide.

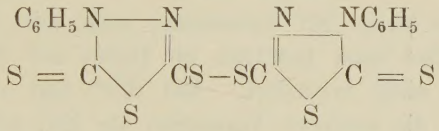
Theoretischer Teil.

Die Disulfide sind Körper, denen die allgemeine Formel

$$R—S—S—R$$

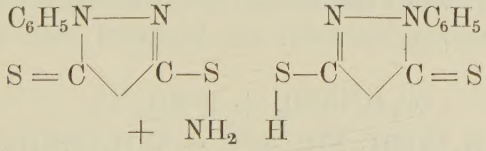
zukommt. Man erhält sie gewöhnlich aus Körpern mit einer SH Gruppe (Mercaptanen, α Thiosäuren) durch Oxydation.

M. Busch fand vor kurzer Zeit, dass das Disulfid des von ihm dargestellten Phenyldithiobiazolonsulfhydrats



sich mit Ammoniak und Aminbasen in der Weise spaltete, dass ein H der Base mit dem einen Halbmolekül des Disulfids zusammentrat und so das Sulfhydrat zurückbildete. Der Rest NH_2, bezw. NHR, trat an das andere Schwefelatom unter Bildung von Derivaten des hypothetischen Hydrosulfamins $NH_2—SH$.

Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema:



Einen ähnlichen Spaltungsvorgang beobachtete Debus[1]) bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das

[1]) Annalen 75, 122 ff.

Disulfid der Xanthogensäure, welches hierbei in xanthogensaures Ammoniak, Xanthogenamid und Schwefel zerfiel nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_5OCS_2)_2 + 2\ NH_3 =$$
$$C_2H_5OCSSH,\ NH_3 + S + C_2H_5OCS\ NH_2.$$

Ich habe nun in folgender Arbeit versucht, diese Spaltungen auf verschiedene andere Disulfide auszudehnen und habe gefunden, dass, während die Disulfide der Mercaptane obiger Spaltung nicht unterliegen, die Disulfide der Thiosäuren leicht in der angegebenen Weise reagieren.

Die Spaltung bei letzteren lieferte stets Säure (bezw. deren Salz) Schwefel und Säureamid.

Die Hydrosulfamine, deren intermediäre Bildung hier wohl anzunehmen ist, waren wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zu erhalten. Als Repräsentanten der Mercaptan-Disulfide nahm ich Phenyldisulfid und

Benzyldisulfid,

welche beide weder mit Ammoniak, noch mit Anilin reagierten. Selbst beim Erhitzen im Rohre auf 240° wurde das Disulfid nicht verändert. Bei 250° trat völlige Zersetzung ein, die weiteren Versuchen ein Ziel setzte.

Von Säure Disulfiden nahm ich:

Acetyldisulfid,
Benzoyldisulfid,
Phenylsulfocarbazinsäuredisulfid.

Das Acetyldisulfid eignete sich infolge seiner allzugrosseu Unbeständigkeit weniger zu meinen Versuchen.

Benzoyldisulfid spaltete sich mit Ammoniak in thiobenzoësaures Ammoniak, Schwefel und Benzamid nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5COS)_2 + 2\ NH_3 =$$
$$C_6H_5COSH,\ NH_3 + S + C_6H_5CONH_2.$$

Analog verliefen die Spaltungen mit Anilin und β Naphtylamin. Doch spaltete hier das entstandene Salz der Säure ein Molekül Schwefelwasserstoff ab, so dass 2 Moleküle

Benzoylanilid (bezw. — β — naphtalid) erhalten wurden:

$$(C_6H_5COS)_2 + 2\ C_6H_5\ NH_2 =$$
$$2\ C_6H_5CONH\ C_6H_5 + S + H_2S.$$

Aus dem Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure erhielt ich durch Aomminak: phenylsulfocarbazinsaures Ammoniak, Schwefel und Phenylsulfosemicarbazid:

$$(C_6H_5\ NH{-}NHCS_2)_2 + 2\ NH_3 =$$
$$C_6H_5\ NH{-}NHCSSH,\ NH_3 + S + C_6H_5\ NH{-}NHCSNH_2.$$

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenyldisulfid.

Das nach der Leuckart'schen[1]) Methode dargestellte Thiophenol wurde zunächst durch Oxydation mit Eisenchlorid in Phenyldisulfid übergeführt.

Das Disulfid wurde in Alkohol gelöst, dann alkoholisches Ammoniak zugegeben und erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fiel das unveränderte Disulfid wieder aus.

Dann wurde das Disulfid mit alkoholischem Ammoniak im Rohr eingeschlossen und der Reihe nach auf Temperaturen von 100—240° erhitzt. Auch nach längerem Erhitzen fiel durch Wasser stets unverändertes Disulfid aus.

Als ich die Temperatur auf 250° gesteigert hatte, machte sich beim öffnen des Rohres ein widerlicher Geruch bemerkbar.

Aus dem Reaktionsprodukte konnte kein Körper isoliert werden. Es war völlige Zersetzung eingetreten.

Dieselben Versuche, wie mit alkoholischem Ammoniak stellte ich auch mit Anilin an, wobei ich teils die Base selbst, teils eine Lösung derselben in Alkohol verwandte. Auch hier konnte ich keinerlei Einwirkung erzielen. Bei 250° trat Zersetzung ein.

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Benzyldisulfid.

Zunächst leitete ich in die Lösung des Disulfids in Benzol trockenes Ammoniak. Beim Verdunsten der Lösung erhielt

[1]) Leuckart. Journal f. pract. Chemie 41, 186.

ich das unveränderte Disulfid zurück. Dann wurde das Disulfid mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, ohne dass eine Einwirkung eintrat, obwohl ich schliesslich auf Temperaturen über 200°—240° ging. Nach dem Erhitzen auf 250° erhielt ich beim Verdünnen des stark übelriechenden Röhreninhalts mit Wasser eine sehr geringe Menge eines weissen Körpers, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es war Stilben. S. P. 123°—124°. Dasselbe bildete sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5\ CH_2\ S{-}SCH_2C_6H_5 =$$
$$C_6H_5CH:CHC_6H_5 + S + H_2S.$$

Es war somit auch hier Zersetzung eingetreten.

Nunmehr versuchte ich das Disulfid mit Anilin zu spalten, jedoch gleichfalls ohne Erfolg. Nach dem Erhitzen bis auf 240° erhielt ich durch Fällen mit Wasser stets unverändertes Disulfid zurück. Bei 250° trat Zersetzung ein, ohne dass es mir gelang, einen Körper hierbei zu isolieren.

Einwirkung von Ammoniak auf Benzoyldisulfid.

$$(C_6H_5COS)_2 + NH_3 =$$
$$C_6H_5COSH,\ NH_3 + S + C_6H_5\ CONH_2.$$

Das Benzamid bildet sich hierbei offenbar durch Schwefelabspaltung aus dem intermediär gebildeten Hydrosulfaminderivat

$$C_6H_5COSNH_2.$$

Ich versuchte zunächst in alkoholischer Lösung zu arbeiten, indem ich das Disulfid mit alkoholischem Ammoniak übergoss und gelinde erwärmte, wobei leicht Lösung eintrat. Beim Abkühlen schied sich aus der Lösung Schwefel aus, was ein Zeichen von Zersetzung ist. Daher machte ich einen zweiten Versuch mit Chloroform als Lösungsmittel.

Das Disulfid wird in Chloroform gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet. Es fallen hierbei gelbe, glänzende, schuppige Krystalle aus, die abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und dann auf Thon getrocknet werden.

Der Körper erweist sich als thiobenzoësaures Ammoniak. Er schmilzt bei 118° unter Abgabe von Ammoniak.

In Wasser ist er leicht löslich. Durch Zusatz von Säure fällt aus der wässrigen Lösung die α Thiobenzoësäure als Oel, das in Eiswasser erstarrt, aus.

Analyse:

0,1771 g gaben 15,6 ccm Stickstoff
bei 17° C, 722 mm Druck.

ber. für C_6H_5COSH, NH_3 = 9,03 % N
gef. = 8,88 % N

Das Filtrat vom thiobenzoësauren Ammoniak wurde zur Trockene eingedunstet, wobei Spuren von Schwefelwasserstoff entwichen. Der Rückstand wurde mit kaltem Benzol mehrfach ausgezogen, wobei Benzamid zurückbleibt. Beim Verdunsten der Auszüge hinterbleibt ein Gemisch von Benzamid und Schwefel. Löst man ersteren in Alkohol, so bleibt reiner Schwefel zurück.

Einwirkung von Anilin auf Benzoyldisulfid.

Die Spaltung mit Anilin verläuft analog der mit Ammoniak. Das intermediär gebildete Anilinsalz der Thiobenzoësäure spaltet jedoch Schwefelwasserstoff ab und bildet so ein zweites Molekül Benzanilid:

$$(C_6H_5COS)_2 + 2\ C_6H_5\ NH_2 =$$
$$2\ C_6H_5CONH\ C_6H_5 + S + H_2S.$$

Das Disulfid wird in Benzol suspendiert und mit Anilin (2 Moleküle) versetzt. Bei gelindem Erwärmen tritt Lösung ein, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff entweicht. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle ab, welche aus Benzol unkrystallisiert werden. Dieselben sind reines Benzanilid. S. P. 162°.

Das Filtrat von diesem Körper wird eingedunstet und der gelblich gefärbte Rückstand in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert Benzanilid aus. Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten Schwefel, der noch mit wenig Benzanilid vermischt ist. Nach dem Lösen des letzteren in Alkohol bleibt reiner Schwefel zurück.

Einwirkung von β Naphtylamin auf Benzoyldisulfid.

Die Reaktion geht ganz analog der mit Anilin vor sich:

$$(C_6H_5\ COS)_2 + 2\ C_{10}H_7\ NH_2 =$$
$$2\ C_6H_5\ CONHC_{10}H_7 + S + H_2S.$$

Das Disulfid wird in Benzol suspendiert und β Naphtylamin (2 Moleküle) zugegeben. Schon bei gelindem Erwärmen tritt Lösung ein, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff entweicht. Beim Erkalten scheidet sich Benzoyl β naphtalid aus. Dasselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert. S. P. 155°.

Das Filtrat von diesem Körper wird zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist ein deutliches Gemenge eines weissen und eines gelben Körpers. Heisser Alkohol lässt letzteren ungelöst zurück; es ist reiner Schwefel. Aus alkoholischen Auszuge fällt durch Wasser Benzoyl β naphtalid aus.

Einwirkung von Ammoniak auf Acetyldisulfid.

Bei dieser Reaktion konnte nur die Bildung von mehrfach Schwefelammonium festgestellt werden, welches offenbar durch die Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks auf den abgespaltenen Schwefel und Schwefelwasserstoff entstanden war, Sonst erhielt ich nur Schmieren, die gebildeten Körper hatten sich offenbar noch weiter zersetzt.

Das Disulfid wurde in Benzol gelöst und in die Lösung ca. 15 Minuten getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge eines fetten Körpers und ein dunkles Oel ab. Dann wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten übelriechende Schmieren. Die wässrige Lösung zeigt vollkommen die Eigenschaften einer Lösung von gelbem Schwefelammonium, deren Farbe und Geruch sie auch hat. So giebt sie mit Nitroprussidnatrium die charakteristische purpurblaue Färbung; mit Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Schwefelabscheidung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Einwirkung von Ammoniak auf das Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure.

Zur Darstellung des genannten Disulfids löste ich 10 g des nach der Vorschrift von M. Busch[1]) bereiteten phenylsulfocarbazinsauren Kali's in Wasser und gab die berechnete Menge Jod (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung zu, wobei sofort das Disulfid als gelber Körper ausfiel:

$$2\ (C_6H_5NHNHCSSK) + J_2 =$$
$$2\ KJ + C_6H_5\ NHNHCSS.\ SSCHNHN\ C_6H_5.$$

Das erhaltene Disulfid (9,5 g) konnte nicht umkrystallisiert werden, da es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei längerem Kochen sich zersetzt.

Daher wurde das gelbe Rohprodukt getrocknet und verbrannt.

Analyse:

0,1373 g gaben 18 ccm Stickstoff
bei 16° C. 752 mm.
ber. für d. Disulfid = 15,3 % N.
gef: 15,12 % N.

Die Spaltung dieses Disulfids durch Ammoniak verläuft nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5NHNHCSS)_2 + 2\ NH_3 =$$
$$C_6H_5NHNHCSSH,\ NH_3 + S + C_6H_5\ NHNHCSNH_2.$$

Phenylsulfosemicarbazid.

Das Disulfid wird mit alkoholischem Ammoniak übergossen. Schon in der Kälte tritt Lösung ein. Dann wurde mit Wasser versetzt, wobei eine starke Trübung eintrat, und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Schwefel und Phenylsulfosemicarbazid. Letzterer wird mit siedendem Alkohol ausgezogen und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. S. P. 200°.

Die wässrige Lösung ist eine Lösung von phenylsulfocarbazinsaurem Ammoniak. Aus derselben fällt durch Salz-

[1]) M. Busch. Ber. 27, 2507.

säure die freie Phenylsulfocarbazinsäure aus. Dieselbe wird identifiziert

1) durch die schwarze Färbung ihrer alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid,

2) durch die Analyse:

0,176 g gaben 23,2 ccm Stickstoff bei 16° 728 mm.

ber. für $C_6H_5NHNHCSSH$ = 15,2 % N

gef: = 14,8 % N.

Zur Kenntnis der Phenylcarbazinsäuren.

Theoretischer Teil.

Das Phenylhydrazin wurde zuerst im Jahre 1875 von Emil Fischer durch Reduktion von Diazoverbindungen erhalten. Es ist ein Derivat des Hydrazins $H_2N—NH_2$, welches 1887 von Curtius dargestellt wurde.

In Folge der grossen Beweglichkeit zweier Wasserstoffatome, welche mit dem Sauerstoff, Halogen oder Schwefel anderer Verbindungen leicht als Wasser, Halogen -(bezw. Schwefel-) wasserstoff austreten, ist das Phenylhydrazin einer der reaktionsfähigsten Körper der organischen Chemie. In besonders hohem Masse ist es zur Bildung heterocyklischer Verbindungen befähigt und daher für die Entwickelung der Chemie der stickstoffhaltigen Ringsysteme von hervorragender Bedeutung geworden.

Ich weise hier nur auf den Uebergang der Aldehyd- und Ketonhydrazone in Indolderivate, der Hydrazone der β Diketone in Pyrazolderivate, der Osazone der α Dialdehyde und α Diketone in Tetrazon- und Triazol-Derivate hin.

Ferner zeigte Emil Fischer[1]), dass Phenylhydrazin ebenso, wie aliphatische Amine, im Stande ist, Schwefelkohlenstoff zu Derivaten der Dithiocarbaminsäure zu addieren. Er erhielt so das Phenylhydrazinsalz der Phenylsulfocarbazinsäure.

[1]) Fischer, Ann. 190.

$$CS_2 + 2\ C_6H_5NHNH_2 =$$

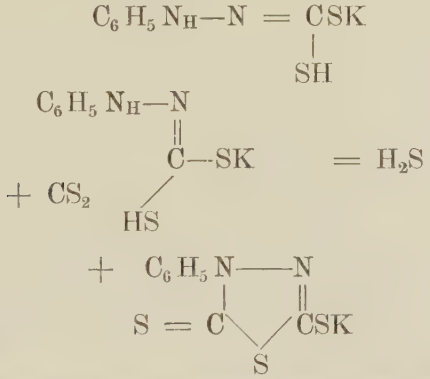
$$CS\begin{matrix}NHNHC_6H_5\\SH,\ C_6H_5NHNH_2\end{matrix}$$

Aus dem Salze machte er durch Säure die Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5NHNHCSSH$ frei.

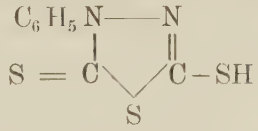
M. Busch[1]) fand nun, dass Phenylhydrazin beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali noch mit einem zweiten Molekül Schwefelkohlenstoff zu reagieren im Stande ist. Zuerst bildet sich hierbei das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure

$C_6H_5NHNHCSSK$ und

auf diesen Körper wirkt nun ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein. Die Phenylsulfocarbazinsäure (bezw. deren Kaliumsalz) reagiert hierbei in ihrer tautomeren Form.



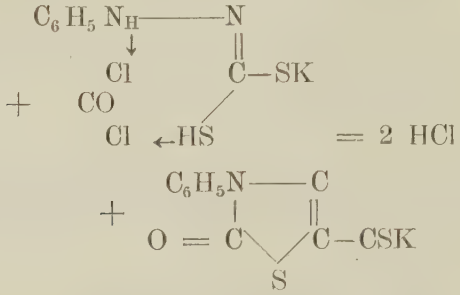
Busch erhielt so das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats und hieraus durch Säure das freie Sulfhydrat:



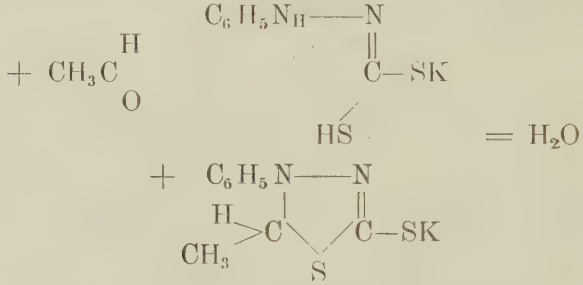
Die Konstitution dieses Körpers wurde von M. Busch gleichfalls bewiesen.

[1]) M. Busch, Ber. 27, 2507.

Aus Phosgen und phenylsulfocarbazinsaurem Kali erhielt Busch ein Thiobiazolonsulfhydrat:



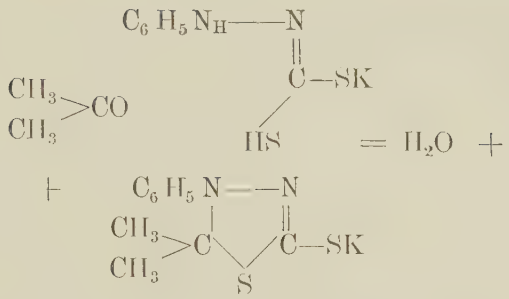
Auch die Aldehyde reagieren leicht; so wurde aus Acetaldehyd und phenylsulfocarbazinsaurem Kali ein Phenylmethylthiobiazolinsulfhydrat (bezw. dessen Kaliumsalz) erhalten:



Auch die Ester der Phenylsulfocarbazinsäure verwandte Busch mit Erfolg zu seinen Kondensationen. Die Ester sind zwar beständiger, aber dafür weniger reaktionsfähig, als die Salze.

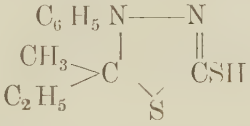
Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Aldehyde mit phenylsulfocarbazinsaurem Kali reagierten, war anzunehmen, dass auch die Ketone dieselben Kondensationen einzugehen im Stande sein würden. Ich fand, dass die Reaktion mit Ketonen analog verläuft, der Zusammentritt der Moleküle aber bedeutend schwerer erfolgt. Aromatische Ketone reagieren überhaupt nicht.

So erhielt ich aus Aceton und phenylsulfocarbazinsaurem Kali:



Das Kaliumsalz des Phenyldimethylthiobiazolinsulfhydrats und hieraus durch Säure das freie Sulfhydrat.

Analog erhielt ich bei Anwendung von Methyl-äthylketon ein Phenylmethyläthylthiobiazolinsulfhydrat:



Die Verbindungen zeigen sauren Charakter und ähneln in ihrem Verhalten sehr den Kondensationsprodukten der Aldehyde, unterscheiden sich von diesen jedoch durch weit grössere Unbeständigkeit. Dieselbe ist so gross, dass ich weder ein Disulfid, noch einen Thioäther des Biazolinsulfhydrats erhalten konnte. Letzteres spaltet sich bei den Versuchen in seine Komponenten und es entsteht das Disulfid, bezw. der Ester der Phenylsulfocarbazinsäure.

Die Ester der Phenylsulfocarbazinsäure reagieren gemäss ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit gar nicht mit Ketonen.

Ferner habe ich untersucht, ob auch Phenylcarbazinsäure und die Phenylsulfosemicarbazinsäure in ihren tautomeren Formen zu reagieren und in Biazolderivate überzugehen im Stande sind.

Die Phenylcarbazinsäure wurde zuerst von E. Fischer[1]) in Form ihres Phenylhydrazinsalzes dargestellt durch Ein-

[1]) Ann. 190, 123.

leiten von Kohlensäure in eine wässrige Emulsion von Phenylhydrazin

$$2\ C_6H_5\ NHNH_2 + CO_2 =$$
$$C_6H_5\ NHNHCOOH,\ C_6H_5NHNH_2.$$

Die Säure selbst konnte nicht erhalten werden, da sich ihr Salz auf Zusatz von Säure sofort unter Kohlensäureabgabe spaltet. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Phenylhydrazinsalz gelang es mir das phenylcarbazinsaure Kali zu erhalten:

$$C_6H_5NHNHCOOH,\ C_6H_5\ NHNH_2 + KOH =$$
$$C_6H_5\ NHNHCOOK + H_2O + C_6H_5NHNH_2.$$

Dieses Kaliumsalz versuchte ich mit Phosgen, Schwefelkohlenstoff und Aldehyden zu kondensieren, wobei, wenn das Salz in seiner tautomeren Form

$$C_6H_5\ \underset{H}{N}—N = \underset{\diagdown OH}{C}—OK$$

reagiert, die Bildung von Biazolderivaten zu erwarten war.

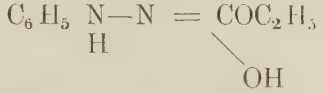
Diese Bildung tritt jedoch nicht ein und zwar, weil das Kaliumsalz in Lösung zu unbeständig ist, indem es leicht Kohlensäure abspaltet. Aus demselben Grunde konnte ich auch die Ester der Phenylcarbazinsäure nicht aus dem Kaliumsalze und Jodalkyl erhalten.

Das durch die Kohlensäureabspaltung frei werdende Phenylhydrazin reagiert natürlich mit den vorhandenen Körpern. So erhielt ich bei der Einwirkung von phenylcarbazinsaurem Kali auf Acetaldehyd das Hydrazon des letzteren, und mit Schwefelkohlenstoff bildete sich zuerst phenylsulfocarbazinsaures Kali und bei längerer Einwirkung Phenyldithiobiazolonsulfhydrat.

Nunmehr verwandte ich zu meinen Kondensationsversuchen den Phenylcarbazinsäureäthylester, der bereits von Heller 1891 aus Phenylhydrazin und Chlorkohlensäureester dargestellt wurde:

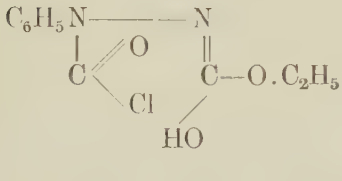
$$C_6H_5NHNH_2 + ClCOOC_2H_5$$
$$= C_6H_5NHNHCOOC_2H_5 + HCl.$$

Auf diesen Ester liess ich zunächst Phosgen einwirken. Hierbei entsteht unter Abspaltung von Salzsäure ein Körper, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_2O_3Cl$ zukommt. Dass der Ester hierbei in seiner tautomeren Form



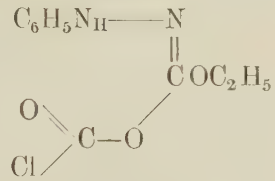
reagiert, ist in Folge der leichten Ueberführbarkeit des neu entstandenen Körpers in ein Biazolon sicher. Dem Körper könnten nun zwei verschiedene Konstitutionsformeln entsprechen:

I.

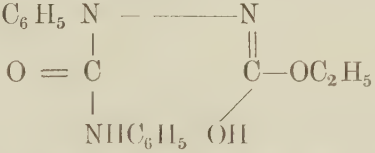


oder

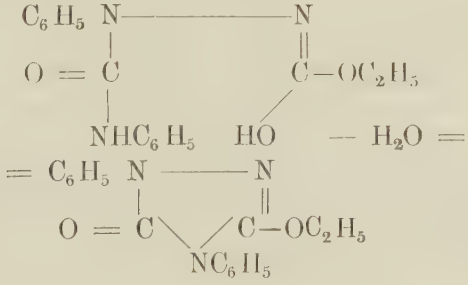
II.



Da der Körper indessen mit salpetriger Säure kein Nitrosamin liefert, muss die Formel I die richtige sein. Der Körper zeigt das Verhalten eines Säurechlorids. Mit Anilin tritt er unter heftiger Reaktion zu folgendem Körper zusammen:

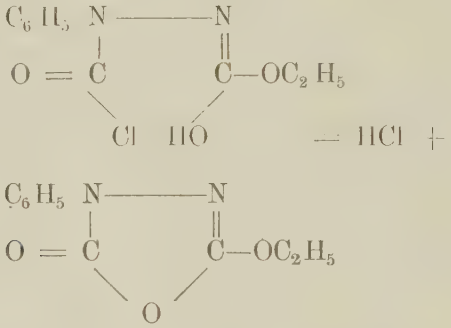


Ich hoffte von diesem Körper durch Wasser-Abspaltung zu einem Triazol gelangen zu können.



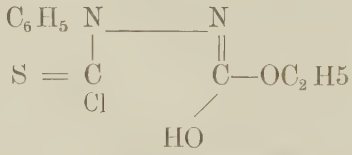
Diese Bildung tritt indessen nicht ein.

Der aus Phosgen und Phenylcarbazinsäureäthylester entstehende Körper spaltet beim Destillieren, sowie beim Behandeln mit Kali noch einmal Salzsäure ab und geht so in Aethoxyphenylbiazolon über:

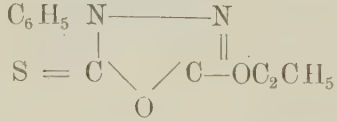


Dieses Biazolon zeichnet sich durch vorzügliche Krystallisationsfähigkeit und grosse Beständigkeit aus. Es siedet unzersetzt.

Analog erhielt ich beim Behandeln des Phenylcarbazinsäureäthylesters mit Thiophosgen zunächst folgenden Körper:



und hieraus beim Behandeln mit Kali das Aethoxyphenylthiobiazolon:



Mit Aldehyden reagiert der Phenylcarbazinsäureäthylester nicht.

Ebenso wie Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff wird das in der Mitte zwischen beiden stehende Kohlenoxysulfid COS leicht zu Phenylhydrazin addiert.

Heller[1]) erhielt so die Phenylsulfosemicarbazinsäure in Form ihres Phenylhydrazinsalzes.

$$2\ C_6H_5\ NHNH_2 + COS =$$
$$C_6H_5\ NHNHCOSH,\ C_6H_5\ NHNH_2$$

Hieraus stellte ich durch Behandeln mit alkoholischem Kali das phenylsulfosemicarbazinsaure Kali

$$C_6H_5\ NHNHCOSK$$

dar. Durch Oxydation mit Jod geht dieses Salz in das entsprechende Disulfid über:

$$2\ C_6H_5\ NHNHCOSK + 2\ J =$$
$$2\ KJ + C_6H_5\ NHNHCOS - SOCHNHN\ H_5C_6.$$

Hiermit wird gleichzeitig die von Heller vermutete Konstitutionsformel der Phenylsulfosemicarbazinsäure:

$$C_6H_5\ NHNHCOSH$$

bewiesen, da eine Säure der Form: C_6H_5 NHNHCSOH kein Disulfid liefern kann.

Die Versuche, das Kaliumsalz mit Aldehyden zu kondensieren, behufs Biazolonbildung, blieben erfolglos, indem sich unter Abspaltung des Kohlenoxysulfides das Hydrazon des Aldehyds bildete.

Dagegen erhält man hier aus Kaliumsalz und Halogenalkyl leicht Ester der Phenylsulfosemicarbazinsäure. So z. B. mit Jodmethyl:

$$C_6H_5\ NHNHCOSK + JCH_3$$
$$= KJ + C_6H_5\ NHNHCOSCH_3$$

d. i. Phenylsulfosemicarbazinsäuremethylester.

Ebenso leicht ist der Aethyl- und Benzyl-ester zu erhalten. Das Kaliumsalz der Phenylsulfosemicarbazinsäure erweist sich also als beständiger, als das der Phenylcarbazinsäure, bei dem ja diese Esterbildung nicht möglich ist.

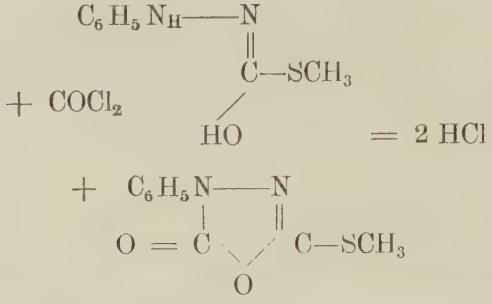
Den Methylester

$$C_6H_5\ NHNHCOSCH_3$$

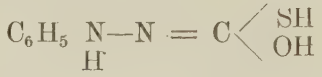
versuchte ich mit Phosgen zu kondensieren. Die Einwirkung

[1]) Ann. 263, 269.

tritt hier schwerer ein, nämlich erst bei 100° im Einschlussrohre. Es bildet sich dann Phenylbiazolonmethylsulfid:



Demnach reagiert auch die Phenylsulfosemicarbazinsäure in ihrer tautomeren Form:

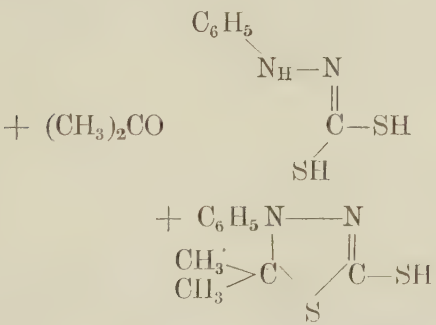


Experimenteller Teil.

Einwirkung von Aceton auf Phenylsulfocarbazinsaures Kali.

Das nach der Vorschrift von M. Busch[1]) dargestellte phenylsulfocarbazinsaure Kali wird in Wasser gelöst und mit einem Ueberschusse von Aceton, das durch die Bisulfitverbindung gereinigt war, versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird noch 1 Stunde auf 60—70° erwärmt. Dann wird mit Essigsäure angesäuert, wobei viel Phenylsulfocarbazinsäure von dem nicht angegriffenen Salz ausfällt. Das Filtrat hiervon giebt mit Salzsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus Benzol und Gasolin umkrystallisiert wird.

Das nach folgender Gleichung entstandene Phenyldimethylthiobiazolinsulfhydrat:



krystallisiert aus Benzol und Gasolin in prachtvollen, grossen weissen Krystallen. S. P. 135—136°.

[1]) Ber. 27, 2518.

Analysen:

0,1938 g gaben 22,7 ccm N bei 24° C 739 mm.

0,2018 g gaben 0,3963 g CO_2 und 0,1021 g H_2O

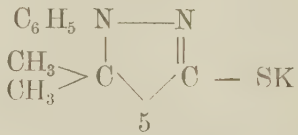
Ber. f. $C_{10}H_{12}N_2S_2$	gef.
C = 53,57 %	53,56 %
H = 5,357 %	5,62 %
N = 12,5 %	12,76 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in: Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol, schwerer in Ligroin, Gasolin.

In wässrigem verdünntem Alkali und Sodalösung löst sie sich schon in der Kälte leicht und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Kocht man hingegen die Lösung einige Minuten, so spaltet sich das Biazolin in seine Komponenten und durch Säure wird dann aus der Lösung Phenylsulfocarbazinsäure gefällt. Letztere ist leicht an der Schwarzfärbung ihrer alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid zu erkennen.

Die Ausbeute der Kondensation ist sehr mangelhaft, kann indessen weder durch Kochen unter Rückfluss, noch durch Erhitzen im Rohr verbessert werden. Als ich die beiden Komponenten mit überschüssigem Kali in wässriger Lösung ca. 10 Tage stehen liess, erhielt ich eine etwas bessere Ausbeute von rohem Kondensationsprodukt, welches jedoch weit mehr, als sonst durch Schmieren verunreinigt war.

Das Kaliumsalz des Sulfhydrats



wird leicht erhalten, indem man das Sulfhydrat in wenig verdünnter Kalilauge löst und dann konzentrierte Lauge zugiebt. Das Kaliumsalz scheidet sich dann in weissen Krystallen ab.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

0,1224 g gaben 0,0358 g K_2SO_4

ber. für: $C_{10}H_{11}N_2S_2K + 2\ H_2O$	gef.
K + 13,09 %	13,13 %.

Das Natriumsalz entsteht durch analoges Behandeln des Sulfhydrats mit Natronlauge und ist dem Kaliumsalze völlig ähnlich.

Versuch zur Oxydation des Kaliumsalzes zum Disulfid.

Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Jod in alkoholischer Lösung versetzt, so fällt sofort ein gelber Körper, der in Folge seiner Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden kann. Bei längerem Kochen zersetzt er sich.

Der entstandene Körper erweist sich durch die Analyse als das Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure

(C_6H_5 NHNHCSS$_2$) (cf. S. 14)

Analyse:

0,113 gaben 14,8 ccm N bei 17° C 740 mm.

Ber. f. d. Disulfid des Sulfhydrats	Ber. f. d. Disulfid der Phenylsulfocarbsre.	gef.
N = 12,7 %	15,2 %	14,8 %

Das Sulfhydrat hatte sich also in seinen Komponenten gespalten und die hierbei entstandene Phenylsulfocarbazinsäure war durch das Jod oxydiert worden.

Auch bei dem

Versuch zur Methylierung des Phenyldimethylthiobiazolinsulfhydrats

trat diese Spaltung ein und es bildete sich so der Phenylsulfocarbazinsäuremethylester:

C_6H_5 NHNHCSSCH$_3$.

Das Kaliumsalz des Biazolins wird in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl ca. $^1/_2$ Stunde auf 50° erwärmt. Dann wird Wasser zugegeben, wobei ein

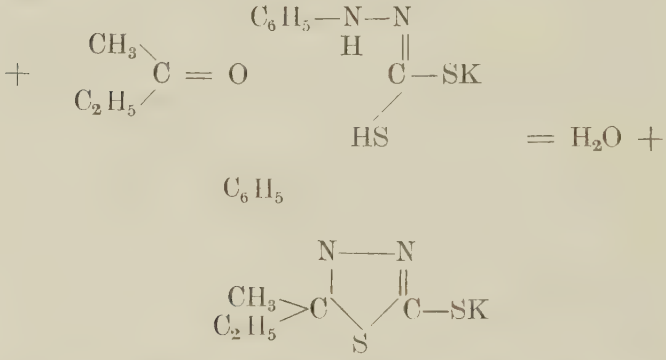
Körper ausfällt, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134° schmilzt. Es ist der Methylester der Phenylsulfocarbazinsäure:

Analysen:

0,1862 g gaben 0,332 g CO_2 und 0,0876 g H_2C

	Ber. f. den Methylester des Biazolins	der Carbazinsre.	gef.
C =	55,46 %	48,48 %	48,62 %
H =	5,9 %	5,01 %	5,22 %

Einwirkung von Methyläthylketon auf phenylsulfocarbazinsaures Kali:



Dies ist das Kaliumsalz des Phenylmethyläthylthiobiazolinsulfhydrat.

Das phenylsulfocarbazinsaure Kali wird in Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge Methyläthylketon und überschüssigem Kali versetzt. Nach 14 tägigem Stehen wird mit Salzsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag, der zum grössten Teil aus Phenylsulfocarbazinsäure besteht, abfiltriert, in verdünnter Natronlauge gelöst und nun durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure das Kondensationsprodukt ausgefällt. Das so gewonnene Phenylmethylthiobiazolinsulfhydrat wird aus Benzol und Gasolin in schönen, weissen Nadeln erhalten, die bei 158° unter Aufschäumen schmelzen.

Analysen:

0,1853 gaben 20,1 ccm N bei 18° C. 731 mm.
0,1874 gaben 0,382 CO_2 und 0,102 H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S_2$.	Gefunden:
C = 55,46%	55,59%
H = 5,9 %	6,05%
N = 11,8 %	12,04%

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind die gleichen, wie bei der Dimethylverbindung, ebenso das Verhalten gegen Alkali.

Die Ausbeute steht hinter der bei der Kondensation mit Aceton erhaltenen noch erheblich zurück.

Einwirkung von Acetophenon auf phenylsulfocarbazinsaures Kali.

Eine Kondensation, analog denen mit Aceton und Methyläthylketon, konnte hier nicht erzielt werden. Vielmehr bildete sich unter Zersetzung des Kaliumsalzes das Hydrazon des Acetophenons.

Das Kaliumsalz wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Acetophenon, sowie mit etwas alkoholischem Kali versetzt. Das Gemisch blieb zunächst mehrere Tage in der Kälte stehen, da es dann noch unverändert war, wurde es ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade zu gelindem Sieden erhitzt. Dann wurde der Alkohol zur Hälfte abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure gefällt. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Chloroform und Gasolin umkrystalliert. S. P. 105. Es ist, wie durch den Schmelzpunkt und die Analyse bewiesen wird, Acetophenonphenylhydrazon:

Analyse:

0,1972 g gaben 24 ccm N bei 19° C. 741 mm.

Ber. für $C_6H_5 \diagdown CH_3 \diagup CN_2HC_6H_5$	Gef.
N = 13,3%	13,6%

Einwirkung von Aceton auf Phenylsulfocarbazinsäuremethylester.

Der nach der Vorschrift von M. Busch[1]) dargestellte Ester wird längere Zeit mit Aceton unter Rückfluss gekocht. Auf Zusatz von Wasser fällt der unveränderte Ester wieder aus. Auch beim Erhitzen im Rohr auf 130° tritt keine Einwirkung ein. Bei 135° tritt Zersetzung ein. Aus dem stark riechenden Reaktionsprodukte können keine Körper isoliert werden.

Darstellung des phenylcarbazinsauren Kalis.

$$C_6H_5\,NHNHCOOH,\ C_6H_5\,NHNH_2 + KOH = C_6H_5\,NHNHCOOK + H_2O + C_6H_5\,NHNH_2.$$

20 g des nach der Vorschrift von E. Fischer[2]) dargestellten phenylcarbazinsauren Phenylhydrazins werden getrocknet und in einem Kolben mit einer Lösung von 5 g Kali in 60 g absoluten Alkohol übergossen. Bei tüchtigem Schütteln tritt leicht Lösung ein. Dann wird in Eiswasser gekühlt und es scheidet sich alsbald das Kaliumsalz als schöne weisse Krystallmasse ab. Zusatz von Aether vervollständigt die Abscheidung des Salzes, welches nach $^1/_2$ Stunde abgesaugt, mit Aether gewaschen und auf Thon im Vakuum getrocknet wird.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Aus absolutem Alkohol läst es sich leicht umkrystallisieren und wird so in schönen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 243° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde das umkrystallisierte Salz im Toluolbad getrocknet:

0,1487 g gaben 18,4 ccm N bei 12° C. 754 mm
0,1523 g gaben 0,069 g K_2SO4.

Ber. für $C_7H_7N_2O_2K$	gef.:
N = 14,7 %	14,6 %
K = 20,53 %	20,38 %.

[1]) Ber. 27, 2507.
[2]) Ann. 190, 114.

Durch Säuren wird das Salz unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt. In reinem und trockenem Zustande unter Luftabschluss aufbewahrt, hält es sich längere Zeit unverändert.

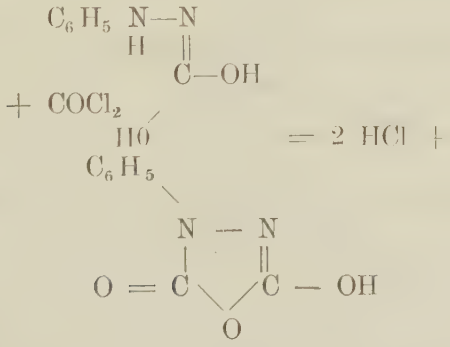
Versuch zur Darstellung des Phenylcarbazinsäureäthylester aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl.

Dieser Versuch führte deshalb nicht zum Ziele, weil das Kaliumsalz in Lösung sehr leicht unter Abspaltung von Kohlensäure sich zersetzt.

Das Kaliumsalz wurde in kaltem absoluten Alkohol suspendiert und mit überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Stunde gelinde erwärmt, wobei Kohlensäure entwich. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das nicht zur Erstarrung gebracht werden konnte.

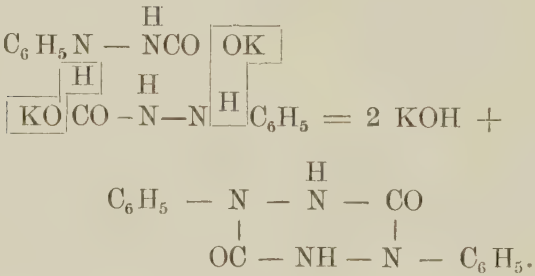
Einwirkung von Phosgen auf phenylcarbazinsaures Kali.

Hierbei war, wenn die Phenylcarbazinsäure ebenso, wie die Phenylsulfocarbazinsäure, in der tautomeren Form reagiert, die Bildung eines Biazolons nach folgender Gleichung zu erwarten.



Diese Reaktion trat indessen in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Kaliumsalzes nicht ein.

Das Salz wurde in absolutem Aether suspendiert und allmählich ein geringer Ueberschuss Phosgen in Toluollösung zugegeben. Sofort trat eine heftige Reaktion und Erwärmung ein, neben Gasentwickelung und Ausscheidung von Chlorkali. Von letzerem wurde nach $^1/_2$ Stunde abfiltriert, und das ätherische Filtrat mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Während die ätherische Lösung beim Verdunsten nur Schmieren hinterlässt, fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern eine geringe Menge eines gelblich gefärbten Körpers. Derselbe wird nach dem Umkrystallisieren fast weiss und erweist sich als Diphenyluracin. Dasselbe ist aus dem Kaliumsalz entstanden durch Abspaltung von 2 Molekülen KOH durch die aus dem Phosgen und dem phenylcarbazinsaurem Salz entstandene Salzsäure:



S. P. 264°.

Analyse:

0,178 gaben 33 ccm N bei 20° 753.

ber. f. Diphenyluracin	gef.
N = 20,9%	21,01%

Einwirkung von Acetaldehyd auf phenylcarbazinsaures Kali.

Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst und die berechnete Menge Acetaldehyd tropfenweise zugegeben. Es tritt sofort Kohlensäureentwickelung ein; gleichzeitig scheidet sich ein gelbes Oel ab. Dasselbe erweist sich als:

Aethylidenphenylhydrazon.

Das Kaliumsalz hat sich demnach gespalten und der Aldehyd auf das sich dabei bildende Phenylhydrazin eingewirkt.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das phenylcarbazinsaure Kali.

Das Kaliumsalz wird in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach 3 Stunden setzen sich Krystalle aus der Lösung ab. Dieselben werden abfiltriert und erweisen sich als phenylsulfocarbazinsaures Kali. Das Filtrat wird noch weitere zwei Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das schon von M. Busch[1]) aus Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin dargestellte Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats in Krystallen ab.

Das angewandte phenylcarbazinsaure Kali spaltet also auch hier Kohlensäure ab und das entstehende Phenylhydrazin reagiert mit dem Schwefelkohlenstoff.

Eine weit grössere Beständigkeit, als die Salze, zeigen die Ester der Carbazinsäure. Daher verwandte ich zu meinen ferneren Kondensationsversuchen den Phenylcarbazinsäureäthylester:

$$C_6H_5\ NHNHCOOC_2H_5.$$

Einwirkung von Phosgen auf Phenylcarbazinsäureäthylester.

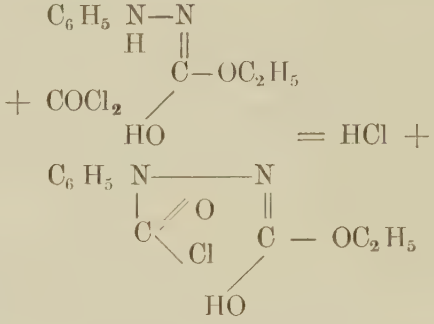
Der nach der Vorschrift von Heller[2]) dargestellte Ester wird in wenig Benzol gelöst und mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluollösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, wobei Salzsäure in Strömen entweicht. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt und mit Gasolin versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein wohl krystallisierter Körper ab, der aus Benzol

[1]) Ber. 27, 2705.
[2]) Ann. 263, 278.

und Gasolin in feinen, weissen, konzentrisch gruppierten Nädelchen erhalten wird.

S. P. 100°. Ausbeute quantitativ.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Wasser; schwer in Gasolin, kaltem Wasser. Nach der Analyse enthält der Körper 1 Atom Chlor, so dass die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

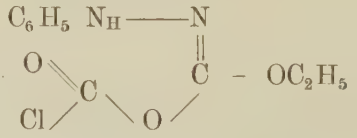


Analyse:

0,1385 g gaben 14,6 ccm N bei 21°C. 749 mm
0,1589 g gaben 0,0925 AgCl,

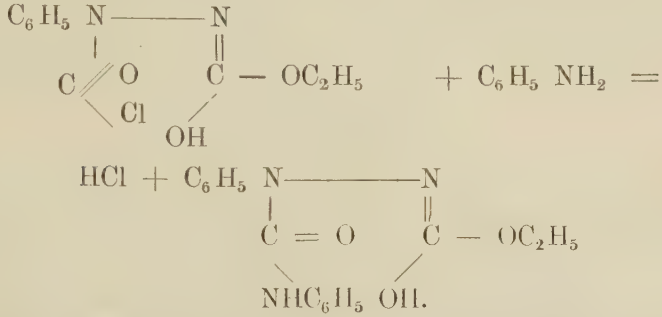
Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3Cl$	Gef.
N = 11,6 %	11,8 %
Cl = 14,66 %	14,43 %

Ausser der obigen Konstitutionsformel könnte dem Körper auch die folgende zukommen:



Der Körper würde dann die Imidgruppe = NH enthalten und müsste mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefern. Ein dahingehender Versuch verlief indessen negativ. Der Körper wurde durch salpetrige Säure nicht verändert. Daher dürfte die oben zuerst angegebene Konstitutionsformel die richtige sein.

Da der Körper die Gruppe $C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$ der Säurechloride enthält, reagiert er leicht mit Anilin in dem Sinne folgender Gleichung:



Der Körper wird in einem Kolben direkt mit der berechneten Menge Anilin (2 Mol.) übergossen. Es tritt zunächst Lösung unter starker Erwärmung ein. Die Lösung erstarrt bald zu einer harten Krystallmasse. Dann wird noch ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; das Reaktionsprodukt wird fein gepulvert und mit Essigsäure und Wasser ausgezogen, um das überschüssige Anilin und das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen. Der Rückstand wird mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in weissen Nadeln erhalten.

S. P. 131°. Der Körper erweicht bereits bei 125°.

Er ist leicht löslich in: Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform; schwer in Gasolin; unlöslich in Wasser.

Im Vakuum ist er ohne Zersetzung destillierbar.

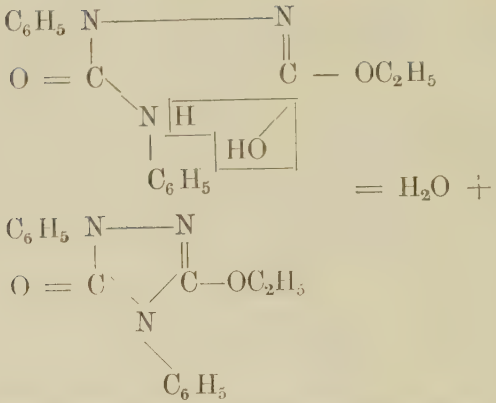
Analysen:

0,11 g gaben 14,4 ccm N bei 20° C. 727 mm.

0,1293 g gaben 0,306 CO_2 und 0,0675 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_3$	Gef.;
C = 64,21 %	64,55 %
H = 5,68 %	5.79 %
N = 14,05 %	14,31 %

Ich versuchte den Körper durch Wasserabspaltung in ein Triazolderivat überzuführen, gemäss folgender Gleichung:



Letzterer Körper konnte indessen nicht erhalten werden.

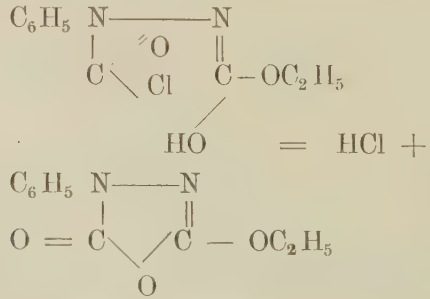
Zunächst kochte ich den Körper ½ Stunde mit Acetylchloryd, wobei jedoch vollkommene Zersetzung eintrat. Es gelang mir nicht, aus dem Reaktionsprodukte einen Körper zu erhalten.

Dann löste ich den Körper in Benzol und gab Phosphorpentoxyd hinzu, wobei der Körper unverändert blieb.

Als ich endlich den Körper direkt im Kolben mit Phosphorpendoxyd zusammenbrachte, trat unter Zischen und Kohleabscheidung Zerfall des Moleküls ein.

Ueberführung des Kondensationsproduktes von Phosgen mit Phenylcarbazinsäureäthylester in das Biazolon-Derivat.

Diese Ueberführung geht mit grosser Leichtigkeit durch nochmalige Abspaltung eines Moleküls Salzsäure vor sich:



Aethoxyphenylbiazolon.

1. Durch Destillation.

Destilliert man den erwähnten chlorhaltigen Körper unter gewöhnlichem Druck, so tritt freilich unter teilweiser tiefer gehender Zersetzung, Abspaltung von Salzsäure ein. In die Vorlage destilliert bis 270° ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Es ist identisch mit dem nach der folgenden Methode quantitativ erhaltenen:

Aethoxyphenylbiazolon.

2. Durch Behandeln mit Kali.

Der Körper wird in Wasser suspendiert und unter Umschütteln überschüssige kalte Kalilauge zugegeben. Die Abspaltung der Salzsäure findet momentan statt. Der neue Körper wird abgesaugt, getrocknet und am besten aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in wunderschönen, grossen, weissen Prismen.

S. P. 72.

Er ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol, schwerer in Gasolin.

Der Körper ist sehr beständig und destillert auch unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt.

Analysen:

0,1664 g gaben 0,3566 g CO_2 und 0,0764 H_2O

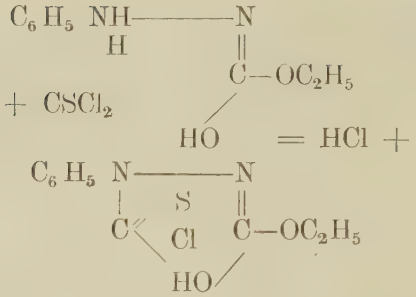
0,1513 g gaben 18,2 ccm N bei 18° C. 753 mm.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3$.	Gef.:
C = 58,25%	58,44 %
H = 4,85%	5,101 %
N = 13,59%	13,76 %.

Statt der Kalilauge bei der zweiten Darstellungsweise des Biazolons läst sich ebenso gut alkoholisches Ammoniak verwenden.

Einwirkung von Thiophosgen auf Phenylcarbazinsäureäthylester.

Die Reaktion verläuft analog der mit Phosgen:



Der Ester wird in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Thiophosgen (1 Molekül) 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei Salzsäure entweicht. Die Lösung wird dann eingeengt und mit Gasolin versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper in Krystallen ab, welche aus Benzol und Gasolin umkrystallisiert werden, Der Körper, der hierdurch rein weiss wird, schmilzt bei 116° unter Zersetzung. Er ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol, schwer in Gasolin.

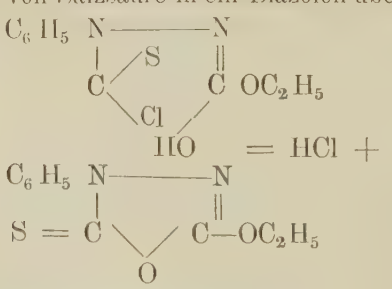
Ausbeute: 70% der Theorie.

Analyse:

0,1278 g gaben 12,2 ccm N bei 18° C. 747 mm.

Ber. für $C_{10}H_{11}N_2O_2SCl$:	Gef.:
N = 10,83%	10,83%

Der Körper lässt sich gleichfalls leicht durch nochmalige Abspaltung von Salzsäure in ein Biazolon überführen:



Aethoxyphenylthiobiazolon.

Der vorige Körper wird in Wasser suspendiert und mit überschüssiger kalter Kalilauge versetzt, Auch hier

tritt die Salzsäure momentan aus. Der neue Körper wird am besten aus Alkohol umkrystallisiert. Er wird so in grossen, gut ausgebildeten weissen Nadeln erhalten.

S. P. 59°. Ausbeute fast quantitativ.

Die Lösungsverhältnisse sind die gleichen, wie bei der entsprechenden Sauerstoffverbindung. Beim Destillieren zersetzt sich der Körper.

Analysen:

0,1518 g gaben 0,302 g CO_2 und 0,0644 g H_2O
0,1348 g gaben 15,1 ccm N bei 16° C. 739 mm.
0,1623 g gaben 0,1675 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2S$	Gef.
C = 54,05 %	54,25 %
H = 4,504 %	4,714 %
N = 12,61 %	12,69 %
S = 14,41 %	14,20 %

Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenylcarbazinsäureäthylester.

Der Ester löst sich leicht in dem Aldehyd auf. Die Lösung wird gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fällt der unveränderte Ester wieder aus.

Kocht man die Lösung $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss, so tritt Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

Darstellung des phenylsulfosemicarbazinsauren Kalis.

30 g des nach der Vorschrift von Heller[1]) dargestellten phenylsulfosemicarbazinsauren Phenylhydrazins werden in trockenem Zustande in einem Kolben mit einer kalten Lösung von 15 g Kali in 120 g absolutem Alkohol übergossen. Bei tüchtigem Schütteln tritt bald Lösung ein. Beim Abkühlen in Eiswasser scheidet sich bald das Kaliumsalz gut krystallisiert ab:

$$C_6H_5NHNHCOSH,\ NH_2NHC_6H_5 + KOH = C_6H_5NHNHCOSK + H_2O + C_6H_5NHNH_2.$$

[1]) Ann. 263.

Zusatz von Aether vervollständigt die Abscheidung des Salzes, das nach $^1/_2$ Stunde abgesaugt und auf Thon getrocknet wird. Man erhält so 20 g fast reines Kaliumsalz.

Es ist in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich. Aus absolutem Alkohol, in den es in der Wärme leicht hineingeht, krystallisiert es in schönen weissen Krystallen mit einem Molekül Krystallalkohol.

S. P. 145°.

Analyse:

0,1401 g gaben 0,047 g K_2SO_4 0,1444 g verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 100° 0,0269 g.

Ber. für $C_6H_5NHNHCOSK + C_2H_5OH$.		gef.
K =	15,49%	15,18%
C_2H_5NH =	18,25%	18,62%.

Mit Säuren zersetzt sich das Salz sofort unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid.

Heller legte der hypothetischen Phenylsulfosemicarbazinsäure folgende Konstitutionsformel bei:

$$C_6H_5NHNHCOSH.$$

(Auch die Form $C_6H_5NHNHCSOH$ wäre denkbar.)

Die Richtigkeit der Vermutung Heller's wird bewiesen durch die von mir ausgeführte Oxydation des Kaliumsalzes durch Jod zum

Disulfid der Phenylsulfosemicarbazinsäure

$$2\ C_6H_5NHNHCOSK + J_2 =$$
$$2\ KJ + C_6H_5NHNHCOS$$
$$\vert$$
$$C_6H_5NHNHCCS$$

Eine Säure der Form — CSOH kann natürlich kein Disulfid geben.

Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Jod in alkoholischer Lösung versetzt, wobei sich das Disulfid sofort als weisser Körper abscheidet. Dasselbe kann in Folge seiner Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden. Be-

längerem Kochen zersetzt es sich. Analyse des im Vakuum getrockneten rohen Disulfids:

0,1489 g gaben 23,3 ccm N bei 737 mm 22° C.

ber. f. $C_{14}H_{14}N_4O_2S_2$	Gef.:
N = 16,76 %	17,16 %.

Einwirkung von Acetaldehyd auf phenylsulfosemicarbazinsaures Kali.

Das Kaliumsalz wird in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Acetaldehyd versetzt. Es scheidet sich sofort ein weisser Körper ab. Aus dem Filtrate hiervon fällt auf Zusatz von Essigsäure gleichfalls ein weisser Körper. Beide Körper werden aus Alkolhol und Wasser umkrystallisiert uud erweisen sich beide als Aethylidenphenylhydrazon.

Zur ganz sicheren Identifikation analysierte ich die entstandenen Körper, die sich auch durch ihr Verhalten gegen Säuren als das Hydrazon erwiesen.

0,1327 g gaben 24,8 ccm N cei 18° C. 739 mm.
0,1933 g gaben 0,508 g CO_2 und 0,1295 g H_2O.

Ber. für $CH_3CHN_2HC_6H_5$	gef.
C = 71,64 %	71,67 %
H = 7,51 %	7,45 %
N = 20,89 %	20,96 %.

Das Kaliumsalz hat sich also unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid gespalten und das hierdurch entstehende Phenylhydrazin hat mit dem Aldehyd reagiert.

Im übrigen ist das Kaliumsalz indessen weit beständiger als das Kaliumsalz der Phenylcarbazinsäure. Im Gegensatz zu letzterem liefert es beim Behandeln mit Halogenalkyl leicht die Ester der Phenylsulfosemicarbazinsäure.

Darstellung von Phenylsulfosemicarbazinsäuremethylester aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz:

$$C_6H_5NHNHCOSK + JCH_3 = KJ + C_6H_5NHNHCOSCH_3.$$

Das Kaliumsalz wird in 70prozentigem Alkohol gelöst und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade zu gelindem Sieden erhitzt. Dann wird abgekühlt und Wasser zugegeben, wobei sich der Ester in weissen Krystallen abscheidet.

Ausbeute: quantitativ.

Aus Alkohol erhält man den Ester, der sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, in schönen weissen Nadeln.

S. P. 152.

Analysen:

0,1434 g gaben 20,6 ccm N bei 21° C. 723 mm.

0,1764 g gaben 0,223 g $BaSO_4$

Ber. für $C_8H_{10}N_2OS$		gef.:
N =	15,39%	15,55%
S =	17,55%	17,45%.

Der Methylester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin, Gasolin.

Durch völlig analoges Behandeln des Kaliumsalzes mit Jodäthyl enthält man den Phenylsulfosemicarbazinsäureäthylester:

$$C_6H_5NHNHCOSC_2H_5.$$

Derselbe krystallisiert gleichfalls aus Alkohol in weissen Nadeln und ist dem Methyläster sehr ähnlich.

S. P. 113° (also 39° niedriger, als der Methylester.)

Analyse:

0,1256 g gaben 16,7 ccm N bei 21° C. 723 mm.

Ber. für $C_9H_{12}N_2OS$		Gef.:
N =	14,28%	14,39%.

Durch analoges Behandeln des Kaliumsalzes mit Benzylchlorid erhält man den Phenylsulfosemicarbazinsäurebenzylester

$$C_6H_5NHNHCOSC_7H_7.$$

Er ist in Alkohol schwerer löslich, wie der Methylester und krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln.

S. P. 170°.

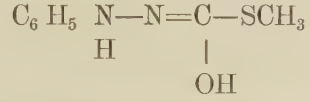
Analyse:

0,1853 g gaben 17,6 ccm N bei 18° C. 731 mm.

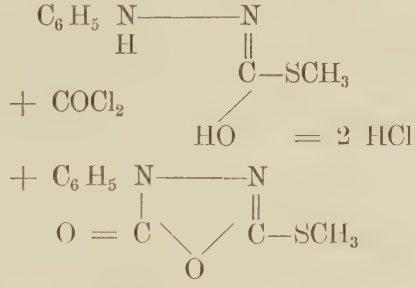
Ber. für $C_{14}H_{14}N_2OS$	Gef.
N = 10,44 %	10,54 %

Einwirkuag von Phosgen auf Phenylsulfosemicarbazinsäuremethylester.

Zwischen diesen beiden Körpern tritt erst beim Erhitzen auf 100° im Rohr eine Einwirkung ein. Der Ester reagiert hierbei in der tautomeren Form:



Es werden 2 Moleküle Salzsäure abgespalten und es entsteht ein Biazolon nach folgender Gleichung:



Phenylbiazolonmethylsulfid.

Der Ester wurde zuerst in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Phosgen in Toluollösung 1 Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung eingeengt und mit Gasolin versetzt. Beim Erkalten krystallisierte der unveränderte Ester wieder aus.

Nunmehr wurde der Ester in Benzollösung mit dem Phosgen in Toluollösung zusammen im Einschlussrohr $1^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann auf dem Wasserbade stark eingeengt und mit Gasolin versetzt. Hierbei schied sich zunächst ein braunes, schmieriges Oel ab. Von diesem wurde die übrige Flüssigkeit abgegossen und letztere in einer Schale der Verdunstung über-

lassen. Hierbei krystallisiert das Biazolon in grossen, wasserklaren, verwachsenen Säulen aus.

Der Körper wurde aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, im Vakuum getrocknet und verbrannt.

S. P. 55—56°.

Ausbeute mangelhaft.

Analyse:

0,1537 g gaben 18,5 ccm N bei 15° C. 751 mm.

Ber. f. $C_9H_8O_2N_2S$	Gef:
N = 13,46 %	13,72 %.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol, schwer in Gasolin, unlöslich in Wasser.

Vita.

Ich, Alfred Stern, evangelischer Confession, Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Heinrich Stern und seiner Ehefrau Emma geb. Danziger, wurde am 10. October 1873 zu Breslau geboren. Ich besuchte daselbst das humanistische Gymnasium zu St. Maria Magdalena, welches ich im September 1891 mit dem Zeugnis der Reife verlies. Sodann studierte ich an den Universitäten zu Breslau und Erlangen Naturwissenschaften, hauptsächlich Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten

in Breslau: *Abel, Ahrens, Hintze, Kaufmann, Ladenburg, Meyer, Sombart;*

in Erlangen: *Beckmann, Busch, Fischer, Lenk, Öbbecke, Wiedemann.*

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank.

Meiner Militärpflicht genügte ich in der Zeit vom 1. October 1893 bis 1. October 1894 als Einjährig-Freiwilliger im Grenadier-Regiment „Kronprinz Friedrich Wilhelm“ (2. Schlesisches) No. 11.